

JP00/3982日 本 国 特 許 庁

ENW

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/03982

09/926764

16.06.00

REC'D 04 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月18日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第173395号

出 願 人

Applicant (s):

科学技術振興事業団

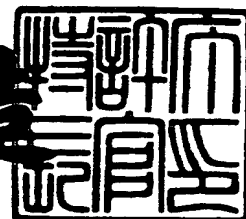
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3057407

【書類名】 特許願

【整理番号】 JSTA041P19

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成11年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/42  
H01F 10/10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都世田谷区岡本 1 - 3 - 4 - 3 0 2

    【氏名】 菅原 正

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区寺尾台 2 - 8 - 1 - 1 5 - 1 0 2

    【氏名】 泉岡 明

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都板橋区宮本町 8 - 4

    【氏名】 櫻井 尋海

【特許出願人】

    【識別番号】 396020800

    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

    【識別番号】 100108671

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 048541

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 新規性喪失の例外証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する。

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機・無機複合磁性材料とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不対電子に起因する局在スピンを担う有機ラジカル分子が、金属表面に化学吸着して形成された有機・無機の複合型材料において、金属表面に吸着した有機ラジカルの局在スピンの、金属の伝導電子との磁氣的相互作用によって形成された超常磁性または強磁性を示す有機・無機複合型磁性材料。

【請求項 2】 前記金属が金微粒子で、金微粒子表面にチオール配位型有機ラジカル分子が化学吸着して形成される有機ラジカル化学吸着型金微粒子からなる請求項 1 記載の有機・無機複合磁性材料。

【請求項 3】 有機ラジカルがパラ位にチオール基を有するフェニルニトロニルニトロキシドもしくはその誘導体、またはメタ位にチオール基を有するフェニルニトロキシドもしくはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機・無機複合型磁性材料。

【請求項 4】 チオールが化学吸着し得る金属のイオンを含む塩を、安定化配位子存在下、還元剤で還元し、生成した可溶性金属微粒子に吸着している安定化配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカルに置換することにより有機吸着型金属微粒子を合成することを特徴とする有機・無機複合磁性材料の製造方法。

【請求項 5】 有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する際に、長鎖アルキル基を有するチオール配位型有機ラジカルまたはその誘導体の存在下、塩化金酸を還元剤で還元し、直接、有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成することを特徴とする請求項 4 記載の有機・無機複合磁性材料の製造方法。

【請求項 6】 請求項 4 または 5 記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を用いて作製された有機・無機複合型磁性薄膜。

【請求項 7】 請求項 4 または 5 記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を用いて、成膜の際に、架橋型配位子を添加して作製された有機・無機複合型強磁性薄膜。

【請求項 8】 請求項 4 または 5 記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸

着型金属微粒子を単独、あるいは架橋型配位子と共に有機溶媒に溶かして、これを基板に塗布して作製された有機・無機複合型磁性薄膜。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は、有機磁性材料、特に、有機ラジカルを無機成分である金属表面に化学吸着することによって作製される有機・無機複合型磁性材料とその製造方法に関する。

#### 【0001】

#### 【従来の技術】

本発明に関係した有機・無機複合型材料として、アルカンチオールが化学吸着した金微粒子がある。この金微粒子は、塩化金酸水溶液に有機溶媒に溶かしたアルカンチオールを添加し、界面活性剤存在下、還元剤を加えることにより合成できる。また、生成した金微粒子は、アルカンチオールが化学吸着することにより安定化されていることが知られている。

#### 【0002】

これまで、アルカンチオールが化学吸着した金微粒子が自己集合化する性質を利用して、導電性を中心とした機能性有機材料の開発が試みられている。しかしながら、チオールが化学吸着した金微粒子からなる機能性材料において、磁性に着眼した例はない。従って、チオールが化学吸着した金およびその他の金属微粒子を、有機・無機複合型材料として磁気デバイスに適用した報告は皆無である。

#### 【0003】

有機・無機複合型材料として、アルカンチオールが化学吸着した金微粒子については、これまで下記のような報告がなされている。すなわち、合成方法に関して、M. Brustらは、テトラオクチルアンモニウムを層間移動触媒として用いて2層系で金イオンを金に還元して金-アルカンチオールを合成する方法を紹介している(J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,801,1994)。K. V. Sarathyらは、水酸化ナトリウム水溶液中で、テトラキス(ヒドロキシルメチル)ホスホニウムクロリドにより金イオンを還元し、酸性にして有機層中のドデカンチオールと配位子交換させるとサイズ(5nm位)の揃ったクラスターが規則的構造体を作っていると報告している(Chem.C.,537,1997)。

## 【0004】

また、その物性、構造に関して、R. H. Terrillらは、アルキル鎖の長さの異なるチオールを金粒子に吸着させ、その固体物性の測定を行っている(J. Am. Chem. Soc., 117, 12537, 1995)。M. Brustらは、ジチオールでコートした金粒子の伝導挙動について、金粒子が構造体を形成している透過型電顕の写真を用いて報告している(Adv. Mater., 7, 795, 1995)。S. Chenらは、サイズの異なる金-チオールナノ粒子の伝導挙動について、走査型トンネル顕微鏡での測定結果を報告している(Science, 280, 2098, 1998)。さらに、R. P. Andresらは、金の(111)面にジチオールを並べ、その上に金ナノ粒子を吸着させ、走査型トンネル顕微鏡でI-V曲線を測定したところ、一電子トンネリングに基づくCoulomb staircase が観測されたことを報告している(Science, 272, 1323, 1996)。上記の各報告は、金微粒子の合成法や電気的性質および自己集合化した系について述べたものである。

## 【0005】

従来、チオール金微粒子の自己組織的に配列する性質を利用して、種々の機能性有機材料の開発が試みられている。例えば、特開平9-278598号公報には、ミセル型金属微粒子において微粒子の表面に有機物の分子鎖が吸着して金属微粒子をミセル状に覆ったものが記載され、この微粒子は、金属微粒子材料、金属塗装材料、微粒子ゲル材、金属極超薄膜作成装置、光エネルギー変換装置等に用いられることを開示している。

## 【0006】

特開平6-45142号公報に記載されているように、単分子膜や累積膜を構成する分子が基体と直接または間接的に、Si, Ge, Sn, Ti, Zr, S, Cから選ばれる少なくとも一つの原子を介して共有結合で固定されている有機膜であって、前記有機膜内に金属及び／またはラジカルに由来する不対電子を有し、かつ磁性を有する磁性膜が公知であるが、不対電子を有する金属および／またはラジカルが飽和の炭化水素鎖を介し、基板につながれているため、不対電子間での磁氣的相互作用は極めて弱いと考えられる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この点を解決し、超常磁性または強磁性を有する有機・無機複合型磁性材料とその製造方法とを提供することを目的とし、さらに有機材料を磁気デバイスに応用する道を拓こうとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

金微粒子を分子と見立て、ナノスピンドバイスの構成分子として利用することも可能であろうと考えられるので、我々は、金微粒子に化学吸着させるチオールに有機ラジカルを導入し、金微粒子の伝導電子とラジカル of 局在スピンとの間の磁氣的相互作用についての研究を行い、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、不対電子に起因する局在スピンを担う有機ラジカル分子が、金属表面に化学吸着して形成された有機・無機の複合型材料において、金属表面に吸着した有機ラジカル of 局在スピンのが、金属の伝導電子との磁氣的相互作用によって、強磁性的に整列した有機・無機複合型磁性材料である。

【0010】

前記金属としては、Au（金）の他、Ag（銀）、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）、Ru（ルテニウム）等、チオールが化学吸着する全ての金属、およびその合金が対象となる。これらの金属と、チオール基を有するラジカルおよびその誘導体を共存させることにより、金属表面に有機ラジカルが吸着する。例えば、前記金属が金の場合、金微粒子表面にチオール配位型有機ラジカル分子が化学吸着して形成された有機ラジカル化学吸着型金微粒子からなる有機・無機複合磁性材料が得られる。

【0011】

有機ラジカルは、パラ位にチオール基を有するフェニルニトロニルニトロキシドもしくはその誘導体、またはメタ位にチオール基を有するフェニルニトロキシドもしくはその誘導体であることが好ましい。なお、使用するラジカル配位子は、必ずしもチオールを置換基として有するラジカルでなくともよい。金属に化学吸着するジスルフィドやチオカルボン酸から誘導される置換基を有するラジカル

も可能である。

【0012】

また、本発明は、チオールが化学吸着し得る金属のイオンを含む塩を、安定化配位子存在下、還元剤で還元し、生成した可溶性金属微粒子に吸着している安定化配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカルに置換することにより有機吸着型金属微粒子を合成することを特徴とする有機・無機複合磁性材料の製造方法である。用いる安定化配位子としては、アルカンチオールをはじめとして、芳香族チオール、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、金属配位子を側鎖として有するポリマーといった、金属粒子が会合しないように安定化できる配位子が利用可能である。

【0013】

好ましくは、有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する際に、長鎖アルキル基を有するチオール配位型有機ラジカルまたはその誘導体の存在下、塩化金酸を還元剤で還元し、直接、上記の有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する。

【0014】

さらに、本発明は、上記の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を用いて作製された有機・無機複合型磁性薄膜、および同様に成膜の際に、架橋型配位子を添加して作製された有機・無機複合型強磁性薄膜である。

【0015】

好ましくは、上記の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を単独で、あるいは自己凝集化の際に架橋型配位子と共に有機溶媒に溶かして、これを基板に塗布して有機・無機複合型磁性薄膜を作製する。塗布方法としては、スピニング法、あるいは水面上で自己凝集させる水面凝集法等を適用できる

【0016】

本発明の有機・無機複合型磁性材料は、従来技術とは異なり、チオール配位型有機ラジカル部の不対電子が $\pi$ -結合を介し、金属微粒子に直接化学吸着しているため、化学吸着しているラジカル間に金属微粒子の伝導電子を介した強い磁氣的相互作用が生じる点に特色がある。

【0017】



導電性を持つ非磁性の微細材料に、チオール化学吸着型ラジカルを添加することにより、磁性を付与することができる。このような磁性材料においては、金属内の伝導電子との相互作用により、ラジカル上の不対電子が同じ方向を向き、強磁性的スピン配列が実現する。なお、伝導電子を有する微粒子の場合は、各微粒子上の不対電子は強磁性的に整列し超常磁性を示すが、粒子間では揃っていない。チオール基をもつ架橋型配位子を添加し、微粒子間の電子構造を接合すると、粒子間でも不対電子が整列し、強磁性薄膜を作成することが出来る。

【0018】

## 【発明の実施の形態】

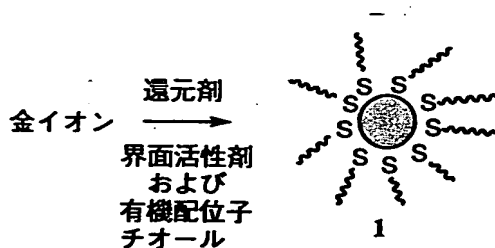
以下、本発明の実施の形態について、金属として金を対象とした場合について、図を参照しながら説明する。図1は、磁性材料となるラジカルの吸着した金微粒子のモデルを示す。この有機ラジカル化学吸着型金微粒子は、下記の式1および式2に示す反応経路に従い合成できる。

【0019】

まず、塩化金酸を、四級アンモニウム塩あるいはアルカンチオール等の存在下、還元剤で還元し、配位子で安定化した金微粒子1を合成し、これにチオールまたはその誘導体を置換基として有する有機ラジカル2を添加することにより、配位子置換反応を行い、有機ラジカルが化学吸着した金微粒子3を合成することができる。

【0020】

【式1】



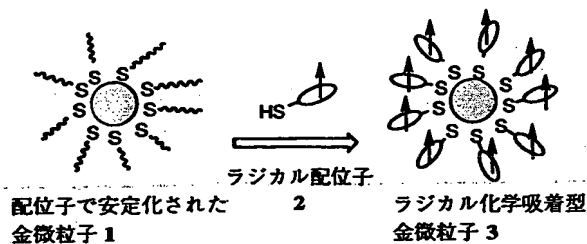
【0021】

なお、ラジカル配位子は、必ずしもチオールでなくてよい。金属に化学吸着す

るジスルフィドやチオカルボン酸誘導体等も可能である。

【0022】

【式2】



【0023】

金に吸着したチオールは、一般的にプロトンが脱離したチオレートとして存在していると考えられている。チオレートとフェニルニトロニルニトロキシドからなるラジカルは、スピン分極ドナーであることから、このラジカルが金微粒子に化学吸着すると金微粒子の伝導バンドへ分極する。そのため全ての局在電子が強磁性的にそろろう。

【0024】

以上のように、本発明は、有機ラジカル分子と無機成分である金属の複合材料で、有機ラジカルの不対電子と、金属の伝導電子の磁氣的相互作用を用いて、有機ラジカルの不対電子を強磁性的に整列させることにより超常磁性体を実現するものである。さらには、これら超常磁性を示す金属微粒子を架橋型配位子でつなぎ、強磁性を示す薄膜とすることにより新規な有機・無機複合強磁性材料を提供

【0025】

金属の形態は、金属薄膜、ナノメートルレベルの微粒子、微細加工された金属配線、または電極パターンにも適用できる。したがって、本発明による磁性材料は、各種の微細エレクトロニクスデバイスの磁気デバイスに広範に利用することができる。

【0026】

【実施例】

さらに、実施例に基づいて合成法および化学吸着金微粒子の磁氣的性質を詳細に説明する。

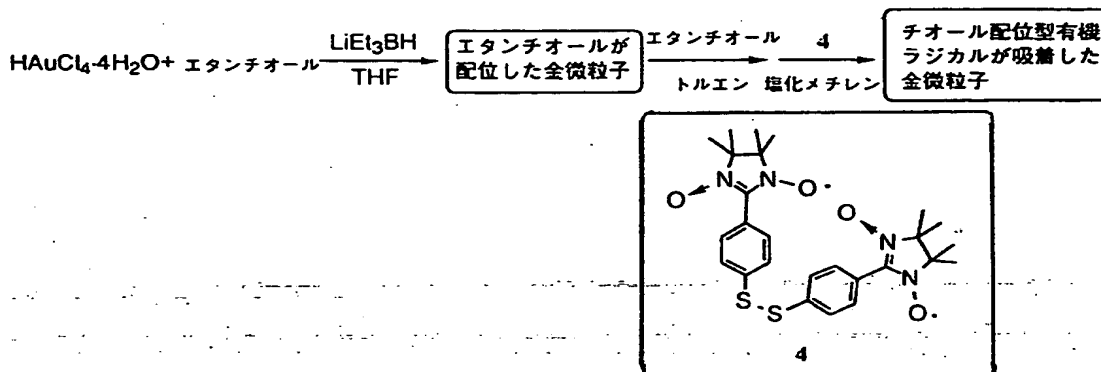
# 実施例 1

## [有機ラジカルが吸着した磁性金微粒子の合成法]

下記の式 3 にしたがって合成した。

【0027】

【式 3】



【0028】

すなわち、塩化金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 1.0 g (2.4 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン(THF) 30 mL に溶かし、エタンチオール 0.54 mL (7.3 mmol) を加え、窒素雰囲気下で攪拌した。反応溶液を氷浴で冷やしながら水素化トリエチルホウ素リチウム( $\text{LiEt}_3\text{BH}$ ) の THF 溶液 (1.0 mmol/L) 50 mL を約 30 分かけ滴下した。

【0029】

還元剤(水素化トリエチルホウ素リチウム)を滴下後、氷浴をはずし、室温で一晩攪拌した。この過程で塩化金酸のエタンチオール錯体が還元され、エタンチオールが化学吸着した金微粒子が生成した。

【0030】

一旦、この微粒子を析出させ、溶液中の無機イオンと分離するために、エタノール 2 mL、さらに氷水 10 mL を加え、1 時間攪拌後、析出する黒色粉末を濾別した。黒色固体を 30 mL のトルエンに懸濁させ、さらにエタンチオール 0.2 mL を加え、懸濁溶液を 5 分間攪拌後、式 3 中の 4 で示す構造のラジカルジスルフィド 164 mg (0.32 mmol) の塩化メチレン溶液 18 mL を加えた

。数分後、チオール配位型有機ラジカルが化学吸着した金微粒子（黒色固体）が析出したので、これを単離した。

#### 【0031】

析出した金アルカンチオールにチオール配位型有機ラジカルをジスルフィドの形で加えることにより、金微粒子表面でエタンチオレートとの酸化還元過程を含む交換反応が起こり、有機ラジカル化学吸着型金微粒子が生成した。また、この際、長鎖アルキル鎖を有するチオール配位型有機ラジカルを用いると、エタンチオールを介さず直接金微粒子に化学吸着させることが出来る。

#### 【0032】

[有機ラジカルが化学吸着した磁性金微粒子の磁氣的性質]

黒色固体状のラジカル磁性金微粒子の室温の電子スピン共鳴（EPR）スペクトルは、図3に示すように、ラジカル金微粒子に由来する広い半値幅を有する吸収（ $g = 1.947$ 、 $\Delta H_{pp} = 36 \text{ mT}$ ）を与える。また、図4に示すように、吸収強度（Signal Intensity）の温度依存性は、20 Kから200 KにおいてCurie常磁性的な振舞いをする。また、吸収の線幅が温度の逆数に比例する点が特徴的である。

#### 【0033】

図5に、同試料の超伝導量子干渉計（SQUID）による磁化率の測定において、温度に依存しない磁化率（反磁性、Pauli常磁性、強磁性成分等）を差し引いて求めた常磁性磁化率（ $X_p$ ）の温度依存性を示す。破線は、金と有機ラジカルを3:1の割合で含む試料において、有機ラジカル間に磁氣的相互作用がないと仮定した時のキュリー定数を示す。図5に示すように、キュリー定数  $3 \times 10^{-3} \text{ emu K / gram}$  およびワイス温度  $-2.5 \text{ K}$  と解析され、このキュリー定数より、平均のスピン量子数が約  $8 \pm 3$  と決定される。このことは、1つの金微粒子に吸着した有機ラジカルが室温で平均して約16個強磁性的にスピンの向きを揃えていることを示している。

#### 【0034】

すなわち、以上の実施例の結果は、図6の上寄りに模式図で示す超常磁性を示す有機ラジカル化学吸着型金微粒子が生成した証拠と考えてよい。なお、この試

料は、金微粒子のサイズおよび1つの金微粒子に化学吸着する有機ラジカルの個数に分布があるため、スピン量子数も一定の分布を示す。

【0035】

また、長鎖アルキル基を有するチオール配位型有機ラジカルが化学吸着した磁性金微粒子は有機溶媒に可溶であることから、その溶液をスピコート法、または溶液を水面に浮かべた後、溶媒を気化させ、水面で金微粒子を凝集させる水面凝集法により、磁性薄膜を作成することができる。この薄膜は、固体試料と同様に超常磁性を示す。さらに、架橋型配位子を有機溶媒に添加することにより、図6の下寄りの模式図に示すように、金微粒子間のスピンの向きがすべて揃った強磁性薄膜を作成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ラジカルの吸着した金微粒子の模式図。

【図2】

チオール配位型有機ラジカルを用いた金属表面化学形成法を示す概念図。

【図3】

有機ラジカル化学吸着型微粒子（固体）のEPRスペクトル。

【図4】

有機ラジカル化学吸着型金微粒子のEPRシグナル強度および線幅の温度依存性を示すグラフ。

【図5】

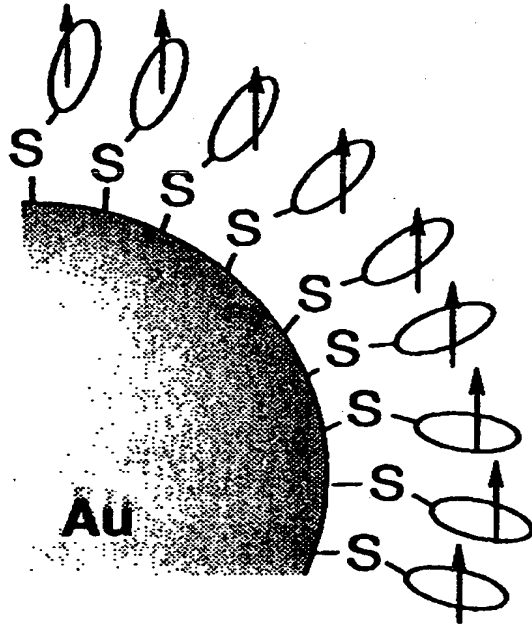
有機ラジカル化学吸着型金微粒子の磁化率と温度の積（ $\chi_{\text{para}} \cdot T$ ）の温度依存性を示すグラフ。

【図6】

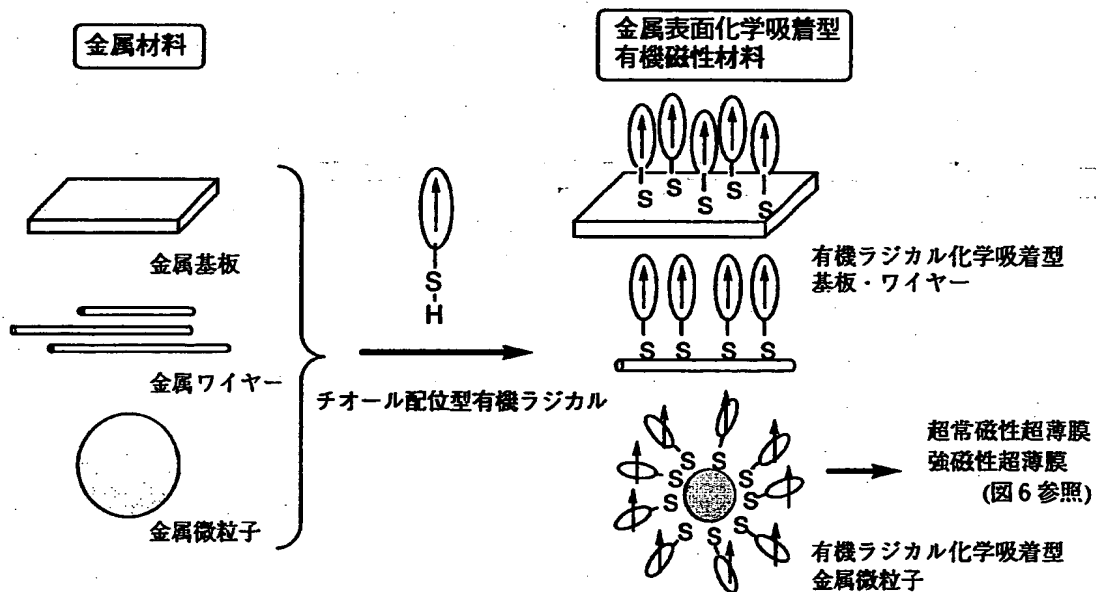
a) は、強磁性的スピン配列を示す微粒子の超常磁性超薄膜の模式図、b) は、強磁性的スピン配列を示す微粒子を架橋型配位子で連結することにより出現する強磁性超薄膜の模式図。

【書類名】 図面

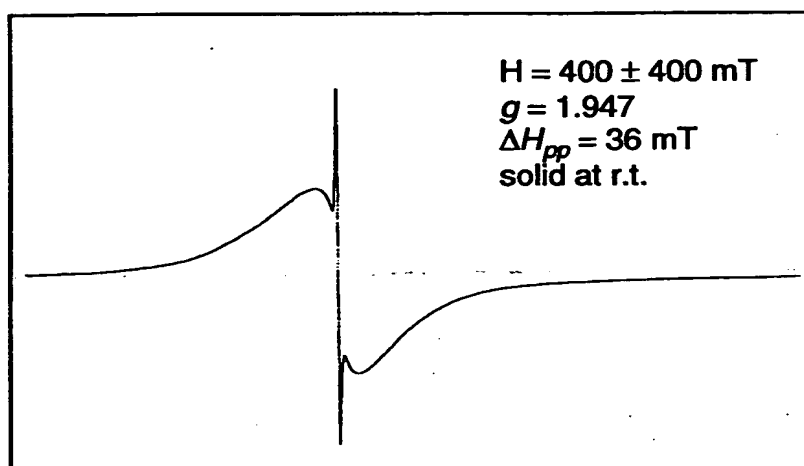
【図 1】



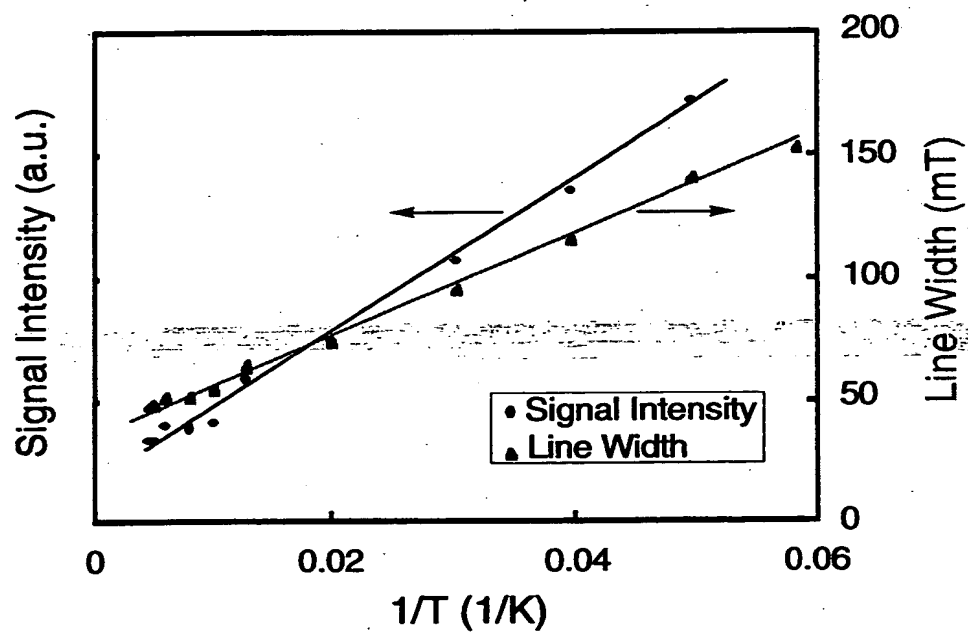
【図 2】



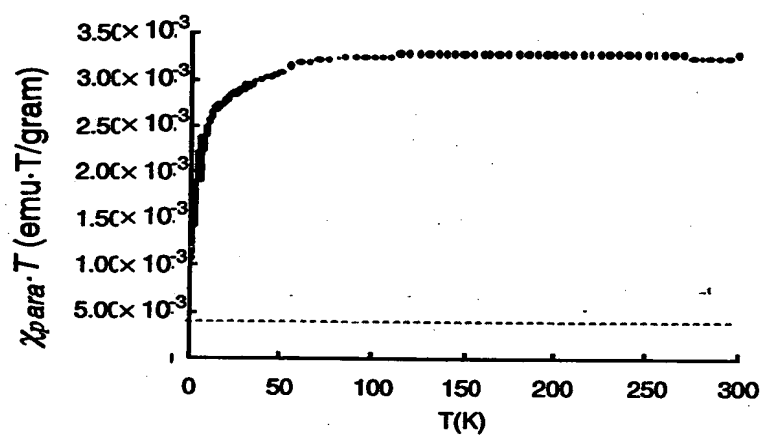
【図 3】



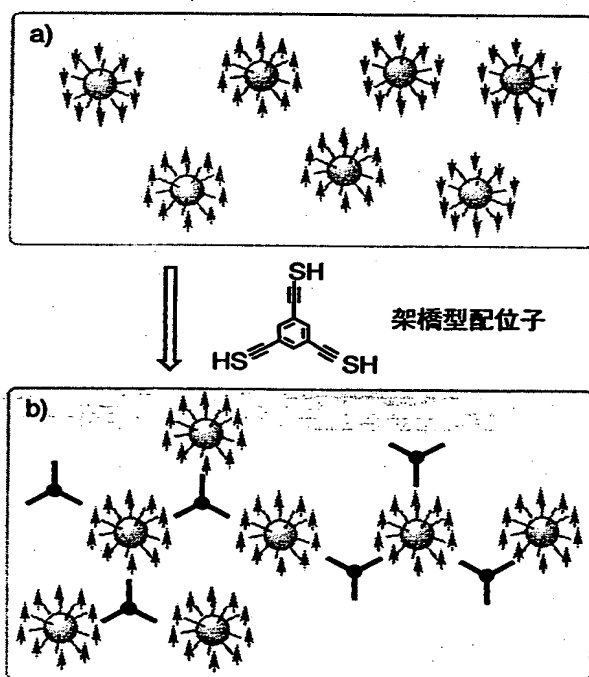
【図 4】



【图 5】



【图 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機ラジカル分子が金属表面に化学吸着して形成された超常磁性または強磁性を有する有機・無機複合型磁性材料の提供。

【構成】 不対電子に起因する局在スピンを担う有機ラジカル分子が、金属表面に化学吸着して形成された有機・無機の複合型材料において、金属表面に吸着した有機ラジカルの局在スピンの、金属の伝導電子との磁氣的相互作用によって形成された超常磁性または強磁性を示す有機・無機複合型磁性材料。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団